

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-106380

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月20日

(51) IntCl.⁶

C 0 7 D 305/06

識別記号

F I

C 0 7 D 305/06

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-266155

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月30日

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 加島 幹人

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(72) 発明者 町田 利一

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(54) 【発明の名称】 オキセタン環を有するビフェニル誘導体

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、容易に入手可能な原料から合成できる、新規なオキセタン環を有するビフェニル誘導体及びそれらの製造法を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明は、3-アルキル-3-ヒドロキシメチルオキセタン或いは3-ヒドロキシメチルオキセタンを水酸化アルカリ金属と反応させてそのアルカリ金属アルコールとした後、引き続きそのアルカリ金属アルコールを4,4'-ビス(クロロメチル)ビフェニルと反応させることを特徴とする新規なオキセタン環を有するビフェニル誘導体の製造法によって達成される。

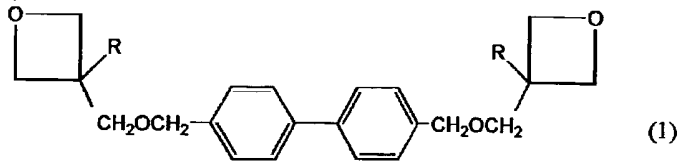
1

2

【特許請求の範囲】

*【化1】

【請求項1】一般式(1)



(式中、Rは水素原子又は1~6個の炭素原子を有するアルキル基を示す)で表されるオキセタン環を有するビフェニル誘導体。

【請求項2】一般式(1)において、Rがメチル基又はエチル基であることを特徴とする請求項1に記載のオキセタン環を有するビフェニル誘導体。

【請求項3】3-アルキル-3-ヒドロキシメチルオキセタン或いは3-ヒドロキシメチルオキセタンを水素化アルカリ金属又は水酸化アルカリ金属と反応させてそのアルカリ金属アルコラートとした後、引き続きそのアルカリ金属アルコラートを4,4'-ビス(クロロメチル)ビフェニルと反応させることを特徴とする請求項1記載のオキセタン環を有するビフェニル誘導体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

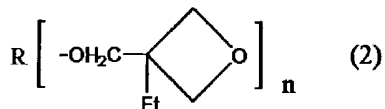
【発明の属する技術分野】本発明は、カチオン重合が可能なオキセタン環を有する新規なビフェニル誘導体及びその製造法に関するものである。なお、これから誘導される光硬化性又は熱硬化性樹脂は、耐熱性、機械特性及び密着性に優れ、塗料及び接着剤等に利用される。

【0002】

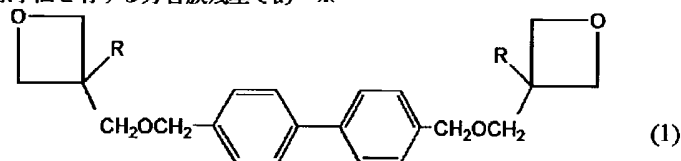
【従来の技術】オキセタン化合物は、光開始カチオン重合または硬化が可能なモノマーとして、近年注目を浴びている化合物であり、多くの単官能性及び多官能性オキセタン化合物が報告されている。例えば、Pure Appl. Chem., A29(10), pp. 915(1992)及びPure Appl. Chem., A30(283), pp. 189(1993)には種々のオキセタン誘導体の合成法が記載されている。

【0003】また、DE 1,021,858には、一般式(2)で表されるオキセタン化合物が開示されている。

【化2】



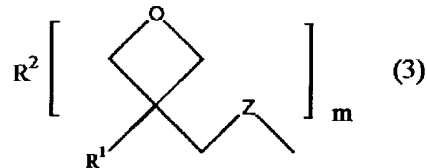
(式中、Rは2以上の原子価を有する芳香族残基であ ※



※り、nは1又は2である)

10 【0004】更に、特開平6-16804号公報には、一般式(3)で表されるオキセタン化合物の記載がある。

【化3】



(式中、R¹は水素原子、炭素数1~6のアルキル基、フルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基、フッ素原子である。R²は、鎖状または分岐状ポリ(アルキレンオキシ)基、キシリレン基、シロキサン結合及びエステル結合から成る群から選ばれる多価基であり、Zは酸素原子または硫黄原子であり、mは2、3または4である。)

【0005】そして、特開平8-245783号公報には、2,2'-ビトリレンジイル骨格を有する二官能性オキセタンを始めとする数多くのオキセタン化合物類の記載がある。また、特開平7-17958号公報にはアリルクロライドとヒドロキシメチルオキセタンとの反応によるオキセタン化合物の合成法が記載されている。しかしながら、これらいずれの公知文献にも本発明の化合物類についての記載は全くなく、また合成法についての具体的な例は記載されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、容易に入手可能な原料から合成できる、新規なオキセタン環を有するビフェニル誘導体及びそれらの製造法を提供するものである。

40 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式(1)

【0008】

【化4】

(式中、Rは水素原子又は1~6個の炭素原子を有するアルキル基を示す)で表されるオキシタン環を有するビフェニル誘導体に関する。

【0009】更に、3-アルキル-3-ヒドロキシメチルオキシタン環又は3-ヒドロキシメチルオキシタン環を水素化アルカリ金属又は水酸化アルカリ金属と反応させてそのアルカリ金属アルコールとした後、引き続きそのアルカリ金属アルコールを4,4'-ビス(クロロメチル)ビフェニルと反応させることを特徴とするオキシタン環を有するビフェニル誘導体の製造法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明においては、まず、3-アルキル-3-ヒドロキシメチルオキシタン環又は3-ヒドロキシメチルオキシタン環を水素化アルカリ金属又は水酸化アルカリ金属と芳香族炭化水素溶媒中、20~120℃、好ましくは50~90℃で反応させて3-アルキル-3-ヒドロキシメチルオキシタンのアルカリ金属アルコール或いは3-ヒドロキシメチルオキシタンのアルカリ金属アルコールを合成させる。

【0011】このとき使用する水素化アルカリ金属としては水素化ナトリウムが、水酸化アルカリ金属としては粉末状にした水酸化ナトリウム或いは水酸化カリウムが好ましい。芳香族炭化水素溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等が好適に用いられる。

【0012】次に、3-アルキル-3-ヒドロキシメチルオキシタンのアルカリ金属アルコール或いは3-ヒドロキシメチルオキシタンのアルカリ金属アルコールを4,4'-ビス(クロロメチル)ビフェニルと反応させるが、この時の温度は、80~150℃、特に100~120℃が好ましい。反応時間は、反応温度にもよるが、2~6時間で十分である。反応溶媒としては、アルカリ金属アルコール合成時に使用した芳香族炭化水素溶媒を用いることが望ましい。

【0013】反応終了後は、室温まで冷却して副生する塩類を口別し、水洗及び乾燥して一般式(1)で表される目的とするオキシタン環を有するビフェニル誘導体を得ることが出来る。これは、FD-MS、¹H-NMR(CDCl₃)によ*

*って確認できる新規な化合物である。一般式(1)中のRは、水素原子又は1~6個の炭素原子を有するアルキル基を示すが、特に、メチル基又はエチル基が好ましい。

【0014】

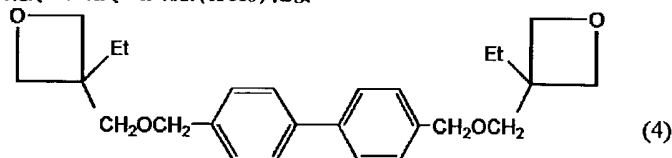
【実施例】以下に実施例を用いて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0015】実施例1

温度計、冷却器、攪拌装置及び滴下漏斗を備えた500mlの三口丸底フラスコに、純度60%の油性水素化ナトリウム10.0g(0.25mol)とトルエン50mlを入れ、80℃で加熱攪拌した。これに、純度98.6%の3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシタン29.5g(0.25mol)を20mlのトルエンに溶解した液を滴下漏斗から35分間かけて滴下した。その間、激しい発泡現象が観られるが、滴下終了後も発泡現象が観られなくなるまで攪拌を続けた。引き続き、これに、純度98.6%の4,4'-ビス(クロロメチル)ビフェニル26.0g(0.10mol)をトルエン300mlに溶解した液を、滴下漏斗から50分間かけて滴下した。滴下終了後、更に80℃で5時間反応を続けた。反応終了後、反応混合物を室温まで冷却して析出物を口別した。この口液と析出物をトルエン20mlで2回洗浄して得られた洗浄液と一緒にして100mlの水で3回洗浄した。その油相を分離し、塩化カルシウムを加えて乾燥後、トルエンを減圧下で留去すると、釜残として薄黄色の粘調な液体41.4gが得られた。HPLC分析の結果、得られた化合物の純度は85.1%であり、収率は85.8%であった。また、FD-MS測定で得られた化合物の分子量は410であることが確認された。更に、¹H-NMR(CDCl₃)の測定結果が、 δ (ppm) ; 0.86~0.90(t, 6H, CH₃-CH₂)、1.76~1.82(q, 4H, CH₂-CH₂)、3.62(s, 4H, -OCH₂-)、4.40~4.41(d, 4H, -OCH₂- (オキシタン環))、4.47~4.49(d, 4H, -OCH₂- (オキシタン環))、4.60(s, 4H, Ph-CH₂O-)、7.40~7.42(d, 4H, 芳香環)、7.57~7.59(d, 4H, 芳香環)であったことから、得られた化合物は式(4)

【0016】

【化5】



(4)

で表される、3,3'-[4,4'-ビトリレンジル-ビス(オキシメチレン)]ビス(3-エチルオキシタン)であると同定された。

【0017】実施例2

実施例1と同様の反応容器に、純度98.6%の3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシタン25.6g(0.22mol)、純度85%のKOH粉末14.5g(0.22mol)及びトルエン50mlを加え、90

℃で30分間加熱攪拌した。これに、純度96.5%の4,4'-ビス(クロロメチル)ビフェニル26.0g(0.10mol)をトルエン350mlに溶解した液を、滴下漏斗から30分間かけて滴下し、更に90℃で4時間反応を続けた。反応終了後、実施例1と同様な操作で処理を行うと、透明で粘調な液体37.8gが得られた。HPLC分析の結果、得られた化合物の純度は83.4%であり、収率は76.8%であった。また、この化合

5

物のFD-MS及び $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)の測定結果から、実施例1で得られた化合物と同一のものであることが確認された。

【0018】実施例3

温度計、冷却器、攪拌装置及び滴下漏斗を備えた1000mlの三口丸底フラスコに、純度98.6%の3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン38.8g(0.375mol)、純度85%のKOH粉末24.7g(0.375mol)及びトルエン50mlを加え、80℃で1.5時間加熱攪拌した。これに、96.6%純度の4,4'-ビス(クロロメチル)ビフェニル39.0g(0.15mol)をトルエン40

10

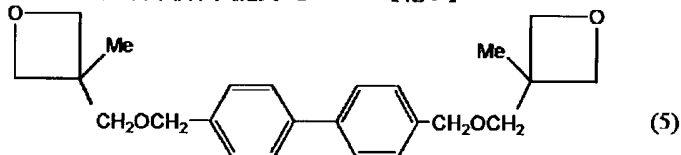
0mlに溶解した液を、滴下漏斗から1時間かけて滴下し、更に80℃で4時間加熱攪拌した。反応終了後、実施例1と*

6

*同様な操作で処理を行うと、透明で粘調な液体53.8gが得られた。得られた化合物のHPLC分析の結果、得られた化合物の純度は71.5%であり、収率は67.1%であった。また、FD-MS測定で得られた化合物の分子量は382であることが確認された。更に、 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)の測定結果が、 δ (ppm) ; 1.35(s, 6H, CH_3 -), 3.56(s, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 4.37~4.38(d, 4H, $-\text{OCH}_2-$ (オキシセタン環)), 4.54~4.55(d, 4H, $-\text{OCH}_2-$ (オキシセタン環)), 4.61(s, 4H, $\text{Ph-CH}_2\text{O-}$), 7.40~7.42(d, 4H, 芳香環), 7.57~7.59(d, 4H, 芳香環)であったことから、得られた化合物は式(5)

【0019】

【化6】



で表される、3,3'-(4,4'-ビトリレンジイル-ビス(オキシメチレン))ビス(3-メチルオキシセタン)であると同定された。

【0020】

【発明の効果】本発明により、容易に入手可能な原料か※

※ら合成できる、新規なオキシセタン環を有するビフェニル誘導体及びそれらの製造法を提供することが出来る。なお、これから誘導される光硬化性又は熱硬化性樹脂は、耐熱性、機械特性及び密着性に優れ、塗料及び接着剤等に利用される。